

**JP61192345**

Publication Title:

**PREPARATION OF CARBIDE CATALYST**

Abstract:

Abstract of JP61192345

**PURPOSE:** To increase a specific surface area, by using heteropolyacid of tungsten and/or molybdenum as the starting material of a carbide catalyst.  
**CONSTITUTION:** A solution of heteropolyacid containing carbon as a heteroatom is obtained from tungsten carbide or molybdenum carbide and dried to form a powder which is, in turn, carbonized by a carbonizing agent such as CO on CH<sub>4</sub>. By this method, a carbide powder having a large specific surface area can be obtained and the catalytic activity thereof can be enhanced. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

---

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開

## ⑯ 公開特許公報 (A) 昭61-192345

|                         |      |           |                       |
|-------------------------|------|-----------|-----------------------|
| ⑯ Int. Cl. <sup>1</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号    | ⑯ 公開 昭和61年(1986)8月26日 |
| B 01 J 27/22            |      | 7059-4G   |                       |
| C 01 B 31/34            |      | 6750-4G   |                       |
| // H 01 M 4/90          |      | X-7623-5H | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全2頁) |

⑯ 発明の名称 炭化物触媒の製造方法

⑯ 特願 昭60-32643  
 ⑯ 出願 昭60(1985)2月22日

⑯ 発明者 川村剛 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内  
 ⑯ 発明者 工藤徹一 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内  
 ⑯ 発明者 石川晃 国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内  
 ⑯ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
 ⑯ 代理人 弁理士 小川勝男 外1名

## 明細書

発明の名称 炭化物触媒の製造方法

## 特許請求の範囲

- タンクスステンおよび/またはモリブデンのヘテロポリ酸を出発物質とし、CO、CH<sub>4</sub>などとの炭化剤で炭化することを特徴とする炭化物触媒の製造方法。
- 上記ヘテロポリ酸は炭素をヘテロ原子とするヘテロポリ酸であることを特徴とする第1項記載の炭化物触媒の製造方法。

## 発明の詳細な説明

## 〔発明の利用分野〕

本発明は炭化物触媒の製造方法に係り、特に比表面積が大きく触媒活性の高い炭化物触媒を製造する方法を提供するものである。

## 〔発明の背景〕

タンクスステンおよびモリブデンの炭化物の製造法は多くの方法が知られているが、これらの炭化物を触媒として使用する目的に適した比表面積の大きい炭化物を製造する方法としては英國特許第

1347534号に記載のように上記金属の酸化物を一酸化炭素ガスで炭化する方法が提案されていた。

## 〔発明の目的〕

本発明の目的は、比表面積が大きく、従つて触媒活性の高いタンクスステンおよび/またはモリブデンの炭化物の製造方法を提供することにある。

## 〔発明の概要〕

タンクスステンまたはモリブデンをベース原子とし、リン、ケイ素などをヘテロ原子として含む多種のヘテロポリ酸が知られている。また炭素をヘテロ原子とするヘテロポリ酸で見いだされている(特願昭58-104553)。これらの物質は多量の結晶水あるいは水和水を含んでいるが、乾燥雰囲気で置かれて上記の水分を失つても分子構造は破壊されずに安定に保持する性質をもつている。このため水分を失つた後は非常に微細な細孔を有するようになり比表面積も増加する。ヘテロポリ酸のこのような性質に着目し、炭化物触媒の出発原料として用いることにより比表面積が大きい上記触媒が調製できることを見いだした。

(1)

(2)

## 〔発明の実施例〕

## 実施例 1

炭化タングステン (WC) の粉末 8 g をビーカーにとり、これに 15% の  $H_2O_2$  水溶液 50 mL を加えると、 $H_2O_2$  は WC の触媒作用により  $O_2$  を発生しながら分解し、同時に WC も分解しつつ溶解した。約 15 時間で WC は完全に溶解し、前記特願昭59-104553記載の如く、ヘテロボリ酸の一種である。12タングスト炭酸の溶液が得られた。この溶液を 90 ~ 100°C に加熱しつつ乾燥すると褐色の粉末が得られた。この粉末の比表面積を  $K_1$  の吸着を用いた BET 法で測定したところ  $0.6 m^2/g$  であった。上記粉末を電気炉中で CO ガスを流しながら 800°C に加熱して WC 粉末を得た。この WC 粉末の比表面積は  $2.7 m^2/g$  であった。

従来技術である  $WO_3$  を CO ガスで炭化する方法 (英特許1347534号)、タングステン酸のアンモニウム塩を CO ガスで炭化する方法 (特願昭57-55324) はいずれも出発原料粉末の比表面積はそれぞれ  $0.7$ ,  $1.2 m^2/g$  と本発明のものに比べ高

(3)

合し、W と Mo を原子比で 1 : 1 の割合で含む溶液とした。この溶液を実施例 1 と同様の方法で乾燥し CO 気流中 800°C で炭化し、複炭化物  $W_{0.5}Mo_{0.5}C$  を得た。この比表面積は  $10 m^2/g$  であった。

上記複炭化物の微粉末を得る従来法としてタングステン酸およびモリブデン酸のアンモニア水溶液を凍結乾燥して得られたアンモニウム塩の粉末を CO 気流中 800°C で炭化して得られた複炭化物  $W_{0.5}Mo_{0.5}C$  の比表面積は  $6.1 m^2/g$  であった。

これらの炭化物 200 mg を用いて実施例 1 と同様の方法で 1 cm<sup>2</sup> の電極を作製し、メタノールの電解酸化に対する活性の比較を行なった。測定に用いた電解液は 1 M  $H_2SO_4$  と 1 M  $CH_3COOH$  を含む 50°C の水溶液で、電極電位 0.5 V (対可逆水素電極) における電流値を測定した。その結果は、本発明の触媒を用いた電極で 6 mA のメタノール酸化電流が得られた。アンモニウム塩から出発した触媒を用いた電極では 2 mA であったので、こ

(5)

い値であつた。500°C で炭化して得られた WC の比表面積は、 $WO_3$  から出発したもので  $5.3 m^2/g$ 、アンモニウム塩から出発したもので  $6.7 m^2/g$  であった。以上の結果からも本発明によつて得られた WC は従来法に比べ極めて大きい比表面積を有することがわかる。比表面積の増加に伴う触媒活性の変化を調べるために、上記 3 種の WC を 100 mg 用いてテフロン結合法により大きさ 1 cm<sup>2</sup> の電極を作製して、水の電解を行つた。上記 WC 電極を負荷とし、大きさ 1 cm<sup>2</sup> の白金板を正極として希硫酸の電解を行つたところ、セル電圧 1.6 V において流れた電流は、本発明の WC で 20 mA に対し従来技術の WC では 6 mA の電流であった。これらの結果から本発明による WC は比表面積が増加した結果、触媒活性が向上したことがわかる。

## 実施例 2

$Mo_2C$  の粉末に  $H_2O_2$  溶液を加えると、実施例 1 に示した WC の場合と同様に溶解した。 $Mo_2C$  および WC を溶解したそれぞれの溶液を混

(4)

れと比較して触媒活性が 3 倍向上した。これは上記のように触媒粉末の比表面積が 3 倍に向上したためである。

## 実施例 3

12タングストリン酸および 1-2モリブドリン酸の水溶液を混合して、原子比で 1 : 1 の W と Mo を含む溶液とした。以下実施例 2 と同様の方法で複炭化物  $W_{0.5}Mo_{0.5}C$  を得た。しの炭化物の比表面積は  $1.8 m^2/g$  で、実施例 2 とほぼ同等の値が得られた。メタノールの電解酸化に対しても実施例 2 と同様の測定を行い、従来法に比べ 3 倍高い 6 mA の酸化電流が得られた。

## 〔発明の効果〕

以上に述べたように本発明によれば、比表面積の大きい炭化物粉末を得ることができ、これら炭化物の触媒活性を高めることができる。炭化物触媒は白金に替る触媒として燃料電池の電極触媒、光電気化学反応触媒、有機合成反応触媒等に使用されており、その工業的価値は極めて大きい。

代理人弁理士 小川勝男

(6)